

C 08 f 26(3) F 116
 C 08 d 26(3) B 114
 C 09 j 26(3) B 162
 26(3) C 162
 26(3) C 811
 26(3) C 162.1
 26(3) D 9 25(1) F 8
 25(1) B 21 24 J 6

⑩特許公報

昭47-8626

④公告 昭和47年(1972)3月13日

発明の数 8

(全12頁)

1

④エチレン系-不飽和エステル類の製造方法

①特 願 昭44-22005

②出 願 昭44(1969)3月22日

優先権主張 ③1968年8月22日③アメリカ 5
 合衆国④715,155⑦発 明 者 バトリック・ウォルター・リアン
 アメリカ合衆国トリノイ州シカゴ
 ハイツ・ドリス・レーン140同 ロナルド・アール・ソムブソン 10
 アメリカ合衆国イリノイ州パーク
 フォーレスト・ウエストゲート・
 ドライブ859⑧出 願 人 アトランティック・リッチファイ
 ールド・コムパニー
 アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ
 ューヨーク市ファイフス・アベニュー
 717

代 理 人 弁理士 中松潤之助 外3名

発明の詳細な説明

本発明は重合性の不飽和エステルに、そしてそれらのホモポリマーおよびコポリマーに関する。より詳しくは、本発明は、水酸基を末端にもつポリジエン樹脂のエチレン的に不飽和のエステルに、それらのホモポリマーおよびコポリマーに、そしてこれらのエチレン的に不飽和のエステルおよびそれらのポリマーを含有するプラスチック並びにポリエステル組成物に関する。

本発明にしたがって、1分子当たり平均して少なくとも約1.8個の主として第一、末端性、アリル性の水酸基をもつ、ある種の、通常は液体の中間的ポリヒドロキシ・ポリマーを、水酸基と反応性であつてエステルを形成し、またエチレン的に不飽和のアシル基をもつアシル化合物たとえばエチレン的に不飽和な酸によつてエステル化して、平均して少なくとも1個そして通常は少なくとも約1.8個または約2個またはそれ以上の末端性、ア

2

リル性のエチレン的に不飽和なアシルオキシ基、好ましくは約8〜約12個の炭素原子をもつものたとえばアクリルオキシ、クロトニルオキシおよびメタクリルオキシ基をもつ、通常は液体で、重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルを形成しうることが見出された。これらの、通常は液体でポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルを、エチレン的に不飽和なアシルオキシ基を経て、さらに重合して柔らかなゴムから高度にインパクトなプラスチックまでの広い特性をもつ、重合性ビニル・モノマーたとえばスチレンとのホモポリマーおよびコポリマーを製造しうる。

この中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、一分子当たり平均して少なくとも約1.8個の主として、
 20 第一、末端性のアリル性水酸基をもち、そして2〜約12個の炭素原子のアルファ・モノオレフィンの残基0〜約75%重量および4〜約12個の炭素原子の1,3-ジエンの残基約25〜100%を含有する付加ポリマーである。この中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、30℃で約5〜
 20000ポイズの粘度をもち、その不飽和の大部分は主たる炭素連鎖中にあり、そして平均分子量は約400〜25000である。本発明において用いられる中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、
 ジエンと他の反応性モノマーとからえられる、特に水酸基を末端にもつポリマーおよびコポリマーであつて、以下に記載する過酸化水素-イソプロパノール共同溶媒法によつてつくられる。さらに、
 これらから導びかれる適当な誘導体もまた、第一、
 30 末端性のアリル構造をもつポリマーのアルコール部分がそこなわれずに残っているならば、利用可能である。これらは、特に、主たる炭素連鎖中に不飽和の大部分を有する水素化又はハロゲン化した。水酸基を末端にもつポリブタジエン樹脂を
 35 包含する。

この中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、特有の構造をもち、そしてアリル性の水酸基を含有し、これは通常、液体であることの多いジエン・ポリ

BEST AVAILABLE COPY

マーの主たるすなわち最長の炭素連鎖の末端にある。これらの中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、GR-Rゴム等の商業的に入手しうるブタジエンおよび関連するジエンのホモポリマーやコポリマーとは異なるものである。この中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、一般に、30℃において約5000~20000ポイズ、好ましくは約1500~5000ポイズの粘度を有する。中間的ポリマーがホモポリマーのとき、しばしば30℃において約20~800又は約550ポイズまでの範囲の粘度のものがえられる。好ましくは、中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、約85~60又は約190~260ポイズまでの粘度を有する。したがって、中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、雰囲気温度で、又は約20~44℃(400下)までの温度で適当な圧力に服せしめるときに少なくとも、液体であるかまたは流動性の半固体である。本発明に用いられるアリル性の水酸基を末端にもつ中間的ポリマーは、氷点測定法、沸点測定法又は浸透圧測定法によると、約400~約25000の範囲の分子量を有する。好ましい水酸基含有ジエン・ポリマーは、約900~10000の分子量範囲である。これと対照的に、普通のジエン・ポリマーたとえばGR-Sゴムは分子量がきわめて高く、たとえば数十万のオーダーにある。

本発明の新規な組成物をつくるために用いられる、水酸基を末端にもつジエンの中間的ポリマーは、これらの不飽和の大部分が主たる炭化水素連鎖にあること、そして水酸基の成分が主たる炭化水素連鎖上で著しく末端の位置にあり、そして構成上著しく第一で、アリル性であることが、テレキレート性および(または)水酸基を含有するものとして知られたジエン・ポリマーと異なるところである。通常は、1つの中間的ポリマー分子当たり平均して、少なくとも約1.8個しばしば少なくとも約2個、頻繁に2.1~2.8個そして約8個またはそれ以上の水酸基が存在する。およそ2つの水酸基が主たる炭素連鎖上の末端位置に存在し、構造的にこれらの水酸基は著しく第一、末端性かつアリル性であるので、ポリマーは高度に反応的である。この中間的ポリヒドロキシ・ポリマーは、主たる炭化水素連鎖中にその不飽和の大部分をもち、そしてこのことはポリマーに改良された弾性特性を与えるようにみえる。中間的ポリマーをつくるために用いられるジエンは、4~約12個ま

での炭素原子をもつ、置換しない、2-置換した、又は2-3-置換した1-3-ジエンを包含する。このジエンは、好ましくは6個までの炭素原子をもち、そして2-および(または)3-位置の置換基は、水素、アルキル、一般に低級アルキル、たとえば1~4個の炭素原子のもの、アリール(置換したまたは置換しないもの)、ハロゲン、ニトロ、ニトリル等でありうる。使用しうる代表的なジエンは、1-3-ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、2-シアノー-1-3-ブタジエン、2-3-ジメチル-1-3-ブタジエン、2-フェニル-1-3-ブタジエン、2-メチル-3-フェニル-1-3-ブタジエン等である。ジエンの選択は、通常最終エラストマーに望まれる特性によつて左右される。たとえば、耐油性かつ耐火性のゴムをつくるためには、クロロブレンが単独で、または他のジエンと混合して用いられる。

上記の型の中間的ポリマーで、1分子当たり平均1個以上、たとえば1分子当たり約1.8~2個またはそれ以上の主として第1の水酸基をもつものを本発明に使用しうるが、それは1分子当たり平均少なくとも2個または約2.1~2.4個、そして2.8個までの水酸基をもち、そしてこれらの水酸基は、分子の主たる、一般には最長の炭化水素連鎖の末端にあるアリル性の位置に主として存在することが好ましい。ここで、「アリル性」の構成とは、アリル・アルコールのアルファアリル基を意味する。すなわち、中間的ポリマーの末端にある水酸基は、二重結合炭素に隣接する炭素に付いている。好ましくは、このポリマーは無差別、早期または過度の交差結合を避けるために、実質的に他の水酸基をもたないことである。

本発明中に用いられるジエン・ポリマー中に起るシス-1-4およびトランス-1-4、および1-2-ビニルの割合、水酸基の数と位置、および中間的ポリマーの分子量は、重合温度およびこのポリマーを形成する際に用いられる付加重合系の型によつて決まる。望ましい構成のジエン・ポリマーは、共同アルコール溶媒系における重合用触媒として、過酸化水素を用いることによつてえられる。このフリーラジカル付加重合は、通常約30~200℃、好ましくは約100~150℃の温度の溶液中で生ずる。

この反応は、共同溶媒系、すなわちジエン・モノマーと過酸化水素の両方を溶解するものの中で

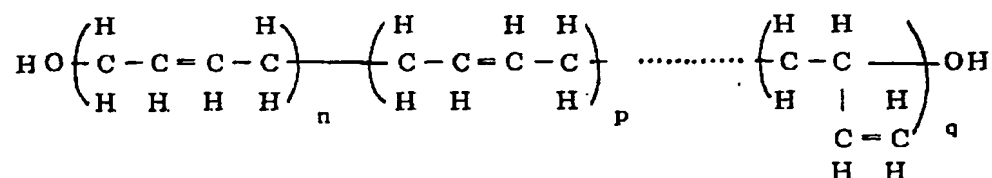
5

生ずることが望ましい。適当な溶媒は、イソプロパノール、メタノール、第二ブタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノールおよび類似の飽和アルコール、好ましくは、2~12個の炭素原子をもつアルコールである。 H_2O_2 -溶媒系は、望ましい化学的および物理的特性の中間的ジエン・ポリマーをつくるために必要な、水酸基および触媒と溶媒の効果を与えることが見出された。かかる重合系にあつては、アルコールは過酸化水素の溶媒として、またジエン・モノマーの溶媒または希釈剤として働き、そして溶液中のモノマー物質の急速でしかも制御しうる重合を促進し、ジエン・ポリマーを形成するに適した量で用いられる。飽和アルコールが好ましく、そしてしばしばジエン・モノマーと同じ炭素原子含量を有するものが最も有用とみられている。したがって、プロパノールま

6

☆たはイソプロパノールが、しばしばブタジエン重合に用いられる。 H_2O_2 -アルコール系もまた、あらゆる割合で水に混和しえ、そして重合性の炭素-炭素不飽和を含有しないか、含有するとしても重合を妨げたり、生成物中に入り込まないケトン、エーテル、アルコール-ケトン、アルコール-エーテルおよびアルコール-エステルを含有しうる。1分子当り2個以上の水酸基をもつ低分子量の付加ポリマー生成物をうるために、反応混合物の約1~15%の量でパーオキサイド物質を使用しうる。

ブタジエンの使用可能な中間的ポリヒドロキシポリマーは、それらの不飽和の大部分を主たる炭素連鎖中にもち、そして以下の単純化した化学構造をもつ：



(ここで、 $n+p$ は q より大である。すなわち、鎖中の不飽和は全不飽和の50%より多くなる)。上式中に現われる1個またはそれ以上の水素を、いくつかの分子中で水酸基によつて置きかえてもよい。この式は、ポリマーが必ずしも集合していることを意味するものとして理解すべきではなく、シス-1,4-, トランス-1,4-およびビニル(1,2)不飽和は、通常ポリマー分子全体にわたつて分布している。一般に、 n は約10~80%のシス-1,4-不飽和含量を与えるに充分な数である、 p は約40~70%の範囲で、ポリマーにトランス1,4-不飽和含量を与えるに充分な数であり、そして q は約10~35%のつり下つた1,2-ビニル不飽和を与えるに充分なものである。しばしばこのポリマーは、相当なトランス-1,4-単位、たとえば約50~65%および約15~25%のシス-1,4-単位、ならびに約15~25%の1,2-単位を含有する。枝分れもまた上記のポリマー中で、特に高温でつくられたものに起りうる。これらの水酸基を末端にもつポリブタジエン樹脂は、通常それらの背骨構造において、主としてブタジエン単位から構成される低分子量の液体ポリマーである。

オレフィン的に不飽和なモノマーを、本発明に

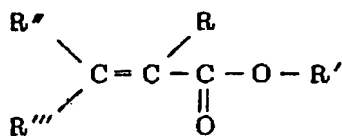
用いられるジエンの中間的ポリマー生成物中に組み入れてもよく、そしてこれらはしばしば交結合の場所を提供する成分になりうる。使用しうるモノマーは、約2個または8~10個または約12個の炭素原子のアルファ-モノオレフィン材料、たとえばスチレン、ビニル・トルエン、メチル・メタクリレート、メチルアクリレート、アクリル・エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を包含する。アクリロニトリル、アクリル酸、ビニリデン・シアニド、アクリルアミド等は、交結合に適した場所をもつ低分子量の水酸基を末端にもつ、ジエンの中間的コポリマーを与える。ここで知られるように、使用しうるオレフィン・モノマーは、ハロゲン、芳香族炭化水素、またはある場合にはシアノまたはカルボキシルを含有するラジカルで置換したエチレンでありうる。使用するモノオレフィン・モノマーの選択と量は、しばしば最終的エラストマー樹脂に望まれる特性に基づいて決定される。たとえば、耐溶媒性のゴムは、中間的ポリマーをつくるために、ブタジエンとアクリロニトリルとの、または非炭化水素ラジカルで置換した他のモノオレフィンとの共重合によつてつくられる。一般に、ポリマー中のモノオレフィン・モノマーの量は、全付加ポリマーの0~約

7

75%重量、好ましくは約1~40%または約10~40%でさえもあり、そして残りは本質的に1・3ジエンでありうる。

単一のジエンおよび単一のモノオレフィン性またはビニル・モノマーからなるホモポリマーおよびコポリマーの他に、本発明はまた、複数のジエンおよびモノオレフィン・モノマーの組み合わせからつくられる中間的ポリマーも使用しうる。たとえば、ブタジエン、イソブレンおよびスチレンの混合物を重合して、低分子量の水酸基を含有するインターポリマーをうることができる。ジエンおよびモノオレフィン・モノマーのいろいろな組み合わせ物を共重合して、エラストマーを形成するために使用しうる、水酸基を含有するコポリマーまたはインターポリマーを製造しうる。また、本発明中に用いられるポリマー材料は、水酸基を含有するジエン・ポリマーを水素添加して、それらの相当するより飽和した誘導体にするることによつて、改良された酸化およびオゾン抵抗性が与えられる。通常は、本発明に用いられる水酸基を含有するジエン・ポリマーは、不飽和が減じているためより安定ではあるが、なお良好なエラストマー特性を有する材料を与えるように、精々部分的に水素化されているにすぎない。

不飽和酸またはアシル化合物の主たる基準は、水酸基を末端にもつポリジエン樹脂と一たび反応すると、アシル化合物は反応性の重合性二重結合を液体ポリジエン樹脂に導入することである。用いられる不飽和酸またはアシル化合物の一つの型は、次下の構造によつて表わされる：



(ここで、R=H、アルキル、 $-CO_2R'$ 、CN、ハロゲン、またはフェニル、 $R'=H$ 、アルキル、または芳香族たとえばフェニル、そして R'' および $R'''=H$ 、アルキル、芳香族たとえばフェニル、 $-CO_2R'$ 、 $-C-R$ 、またはCNである)。



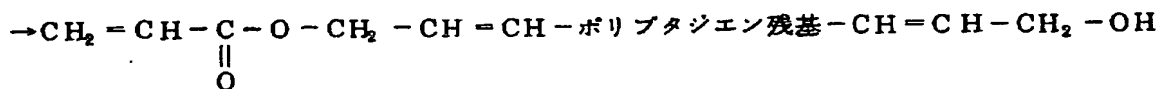
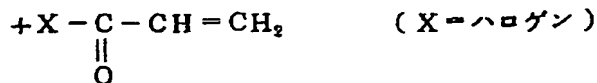
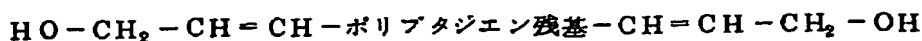
水酸基と反応してエステルを形成し、そしてエチレン的に不飽和なアシル基をもつ、好ましくは3個または4~約12個の炭素原子のエチレン的

8

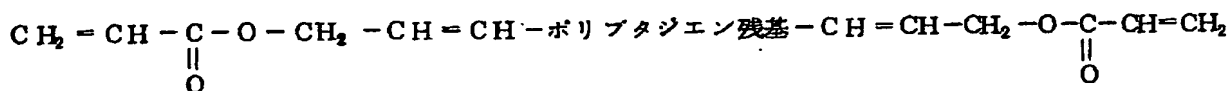
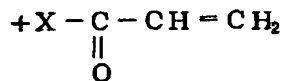
に不飽和な種々のアシル化合物を使用しうる。したがつて、アクリルまたはメタクリル化合物、たとえばアクリル酸、塩化アクリルまたはその他のハロゲン化物、メチルアクリレート、メタクリル酸、塩化メタクリルまたはその他のハロゲン化物、およびメチル・メタクリレートを使用しうる。クロトン酸、ハロゲン化クロトニルおよびメチル・クロトネートが、使用しうるその他の不飽和アシル化合物の例である。アシル基中に3個または4個~約12個の炭素原子をもち、そして末端のエチレン的不飽和すなわちアシル基の端に末端のメチレン基をもちうる、脂肪族炭化水素でエチレン的に不飽和なアシル化合物を用いることが好ましい。これは、ポリジエン・ポリマーのアリル性アシロキシ末端基に活性な末端のエチレン的不飽和を与え、かくしてその後の重合を容易にする。このポリジエン・ポリマーは、単に部分的にアシル化したものであることもできるが、しばしば充分にアシル化されている。ポリジエン、ポリマーが充分アシル化された場合、これは1分子当り、アシル化しないポリジエン、ポリマー中にあつた主として第一、末端性、アリル性の水酸基の数に相当する、主として第一、末端性、アリル性のエチレン的に不飽和なアシロキシ基の平均数を有する。

本発明の不飽和なポリジエン・エステルおよびポリエステルを製造するために、エチレン的に不飽和な酸による直接エステル化法、エチレン的に不飽和なエステルによるトランスエステル化法、およびエチレン的に不飽和な塩化アシルまたはその他のハロゲン化物によるエステル化法を含めて、中間的ポリヒドロキシ・ポリマーの適当なエステル化法を用いうる。さらに、普通のエステル化触媒の使用を含めて、その他の適当なエステル化法が、不飽和のポリジエン・エステルをつくるために使用でき、そして応用される。中間的ポリヒドロキシ・ポリマーのモル当量に対する、エチレン的に不飽和のアシル化合物のモル当量の比を適当に調節することによつて、モノエステルをうる30ことが可能である。通常は、ポリエステルをうるために過剰のエチレン的に不飽和なアシル化合物が用いられる。

アクリル酸ハロゲン化物によるポリヒドロキシブタジエンの反応は、以下のように表わされる：



(不飽和モノエステル)

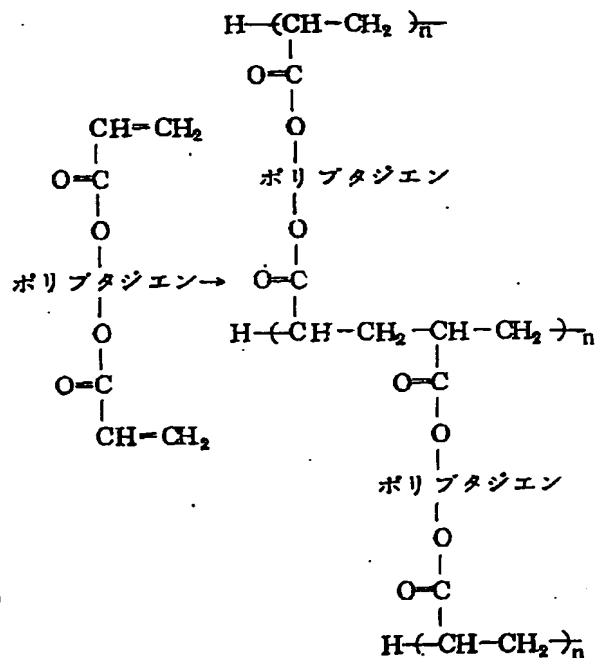


(不飽和のポリエステルまたは充分にアシル化 15
した不飽和のエステル)

水酸基を末端にもつポリジエン樹脂の不飽和エステルホモおよび共重合は、公知の適当な重合技術によつて達成される。これらは、懸濁、乳濁、溶液または塊状技術を用いて、フリーラジカルで開始される重合およびアニオンで誘発される重合方法を包含する。

ポリブタジエン・ポリアクリレート、ポリブタジエン・ポリメタクリレートおよびポリブタジエン・ポリクロトネートの赤外線吸収スペクトルに 25
よると、ここに記載した構造と合致する。

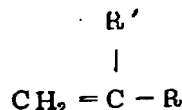
水酸基を末端にもつポリジエン樹脂の不飽和ポリエステルとの重合は、主として、液体ポリマーのエステル部分中に含まれる反応性の二重結合を通じて進行する。たとえば、ポリブタジエンのアク
30
リル性ポリエステルのホモ重合は、以下に表わされる：



水酸基を末端にもつポリジエン樹脂の液体不飽和エステルとその他の反応性ビニル・モノマーとの

35 コポリマーおよびターポリマーは、上記の重合技術を経てつくられる。この組の反応性ビニル・モノマーに含まれるものは、スチレン、アクリロニトリル、アクリレート・エステル、メタクリレート・エステル、アクリルアミド、および一般に以

40 下の式：

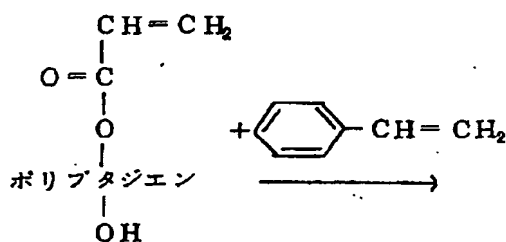
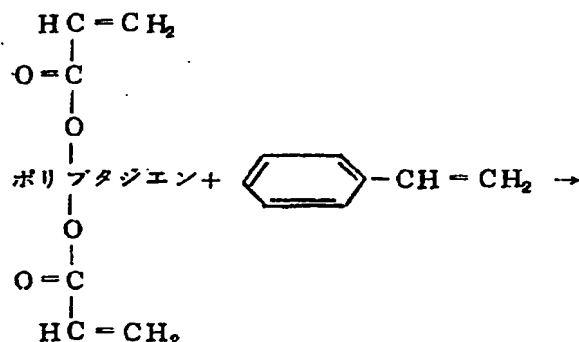


(ここで R = 芳香族たとえばフェニル. CN.

45 CO_2 , H, CO_2 , R', F, Cl, Br.

11

$O-C-R''$ 、アルキルまたはHであり、 $R' = \star$
 F, Cl, Br, H 、芳香族たとえばフェニル、
 またはアルキルであり、 $R'' = H$ 、アルキル、ま
 たは芳香族たとえばフェニルである。)によつて
 表わされる重合性のビニル・モノマー、好ましく
 は2個または8〜約12個の炭素原子をもつもの
 である。たとえば、ポリブタジエンのアクリル性
 ポリエステルとスチレンとの共重合は、以下のよ
 うに表わされる：

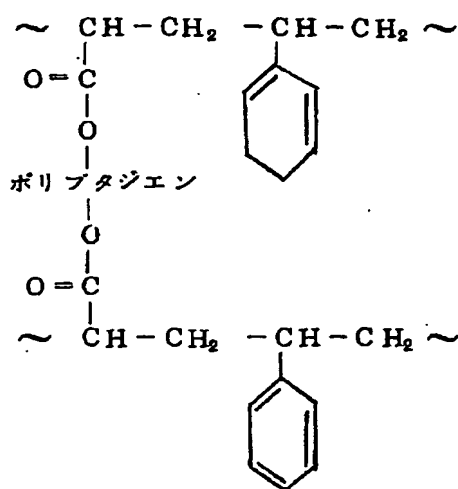


コポリマー中の重合性ビニル・モノマーに対す
 る中間的ポリヒドロキシ・ポリマーの不飽和エス
 テルの割合は、重量で約1〜100%でありえ、
 そしてしばしば約5%〜60%そして100%ま
 でである。たとえば、しばしば約55〜70%の
 不飽和エステルと、約80〜45%のビニル・モ
 ノマーたとえばスチレンが用いられる。

ポリブタジエン樹脂の不飽和エステルは、共重
 合技術によつて公知のポリマーを変態させるため、
 また増大したたわみ性および耐衝撃性を導入する
 ために用いられる。たとえば、ポリスチレンは非
 常に低い衝撃特性をもつ非常にろいポリマーで
 あることが知られている。スチレンを、少量のポ
 リブタジエン樹脂の不飽和エステルと共重合する
 ことによつて、えられる高スチレン含量コポリマ
 ーにたわみ性と耐衝撃性が与えられる。

約50%またはそれより高いポリブタジエン樹

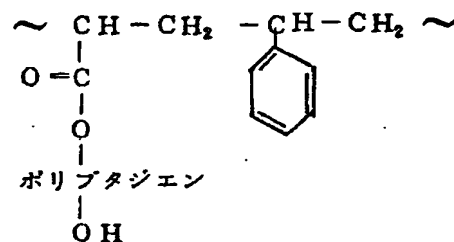
12



(コポリマー)

15 上記のポリエステル・コポリマーに類似の特性
 をもつが熱可塑性であるコポリマーは、ポリブタ
 ジエン・アクリレート・モノエステルおよびスチ
 レンを用いた以下の記載のごとく、ポリブタジ
 エン樹脂の不飽和モノエステルと反応性のビニル・

☆20 コモノマーとからつくられる。



脂の不飽和エステルを含有し、そして残りが反応
 30 性のビニル・コモノマーであるコポリマーは、一
 般にエラストマーの性質をもち、そして多種類の
 一般目的のゴム他、特殊ゴムをつくるため有利
 に用いられる。これらのエラストマー組成物は、
 エラストマー性の充填剤、封かん剤、接着剤、飛
 35 行燃料結合剤の他に、ゴム製品の製造に用いられ
 る。

現在入手しうるゴムについて、高いコモノマー
 含量をもつ特殊ゴムがここでは可能である。たと
 えば、普通のニトリル・ゴム中のニトリル誘導成
 40 分は、約40%の濃度に限定されている。普通の
 技術によつてつくられる高いニトリル含量のゴム
 を加工することはできない。ポリブタジエン樹脂
 の不飽和エステルと、コモノマーとしてのアクリ
 ロニトリルとの共重合は、たとえば約50%まで
 45 のアクリロニトリル誘導成分をもつエラストマー

をうるために実施される。これらの高いニトリル含量のエラストマーは、すぐれた耐溶媒性を示す。ポリブタジエン樹脂の不飽和エステルから、高いモノマー含量をもつてつくられるゴムのその他の例は、高いスチレン・ゴム、良好な耐高温性および耐油性をもつ高アクリレート・エステル・ゴム、および高酢酸ビニル・ゴムがある。

以下の実施例は、本発明の種々の態様の説明であり、そして好ましい態様を包含する。

実施例 A

水酸基を末端にもつ4種類のポリブタジエン・ポリマーを、本発明に用いられるそれらの例として記載する。

ポリブタジエン45は30℃で46ポイズの粘度、0.84 meq/gmの水酸基含量、47の水酸基価 (mg KOH/gm)、2700の平均分子量、主として第一である約2.3個の末端性、アリル性の水酸基、および395のヨウ素価を典型としてもつポリヒドロキシブタジエン・ホモポリマーである。このポリマーは、2時間118℃で、アルミニウム被覆のオートクレーブ中にて、70部のイソプロパノールと10部の50%過酸化水素の存在下に100部のブタジエンを重合することによつてつくられる。

ポリブタジエン15は、30℃で170ポイズの粘度、0.71 meq/gmの水酸基含量、45の水酸基価 (mg KOH/gr)、8400の平均分子量、主として第一である約2.4個の末端性、アリル性の水酸基、および395のヨウ素価を典型としてもつポリヒドロキシブタジエン・ホモポリマーである。このポリマーは、180℃で2-1/2時間、35部のイソプロパノールと6部の50%過酸化水素の存在下に、100部のブタジエンを重合することによつてつくられる。

スチレン-ブタジエン・コポリマー15は、約3400の分子量、30℃で225ポイズの粘度、0.71の水酸基包量 (meq/gm)、50 mg KOH/gmの水酸基価、主として第一である約2.4個の末端性、アリル性の水酸基、および885のヨウ素価を典型として有する。このポリマーは、120℃で2-1/2時間、70部のイソプロパノールと10部の50%過酸化水素の存在下に、75部のブタジエンと25部のスチレンとを重合することによつてつくられる。

アクリロニトリル・コポリマー15は、30℃

で570ポイズの粘度、0.62 meq/gmの水酸基含量および45 mg KOH/gmの水酸基価、4000の平均分子量、主として第一である約2.5の末端性、アリル性の水酸基、および345のヨウ素価を典型として有する。このポリマーは、イソプロパノール溶媒中で、以下の比率の反応剤：ブタジエン85部、アクリロニトリル15部、イソプロパノール70部、10部の50%過酸化水素を使用して過酸化水素の存在下にアクリロニトリルとブタジエンとを共重合することによつてつくられる。これらの反応剤は、118℃で1-1/2時間オートクレーブ中にて加熱され、そして取り出される。

実施例 1

15 ポリブタジエン45・アクリレートの製造
238 g (0.200当量)のポリブタジエン45と2.77 gのヒドロキノン (全反応剤重量の1.0%)との溶液を、40.0 mlのベンゼン中で、窒素雰囲気下にて加熱せずに攪拌した。その後、20 86.21 g (0.400当量、100%過剰)の塩化アクリルを2.0時間かけて一定の攪拌を行ないながら加えた。この反応溶液をしかる後、16時間、攪拌しながら49.0±0.5℃に加熱した。

反応溶液を室温に冷却した後、これを4回、25 100 ml部の2.5%水酸化ナトリウムで抽出し、その後100 ml部の水で5回抽出した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過した後、この溶液をフラッシュ蒸発器中に置き、そして60℃のボット温度にしてプラント真空下に、大部分のベンゼンを除去した。最後の痕跡量の揮発性物質を、30 60℃のボット温度で、水銀0.1 mmの真空下に、除去した。

この点で、この物質はいく分曇った淡黄色の粘性のオイルであつた。元素の定量分析により、以下の結果をえた。

計算値：炭素86.64%、水素10.79%

測定値：炭素86.23%、水素10.79%

この生成物の赤外分光分析は、充分にアシル化されたエステル、ポリブタジエン45・アクリレートに対する構造ときわめてよく一致していた。赤外線スペクトルが水酸基に帰する吸収を全く示さなかつたので、このことは全ての水酸基がアシル化されたことを示すものであつた。この物質の収量は208 g (83.6%の収量)であつた。

実施例 2

15

ポリブタジエン45・メタクリレートの製造
119 gのポリブタジエン45 (0.100当量)
50.06 gのメチル・メタクリレート (0.500
当量; 400%過剰)、および1.71 gのヒドロ
キノン (全反応剤重量の1.0%)の混合物を、一
定の撹拌を行ないながら90℃の付近まで加熱し
た。この温度において、2.0 mlの触媒 (テトラ
ーイソプロピル・チタネート)の全てを、3.0
時間かけて加えた。しかる後、反応温度をさらに
23.0時間、105℃の付近まで高めた。この点
で、加熱を止め、そして反応混合物を室温に冷却
した。

この粗製反応混合物を、100 mlのベンゼン
および100 mlの水と共に撹拌した。えられた
乳濁液を遠心分離した。深紅色の上澄み液を静か
に注ぎ、無水の硫酸マグネシウム上で乾燥し、そ
して濾過した。大部分のベンゼンと未反応のメチ
ル・メタクリレートを、60℃のポット温度にし
てプラント真空下に、フラッシュ蒸発器上で除去
した。残留揮発物を、60℃のポット温度にして
水銀0.1 mmの圧力下に除去した。

この点で、この物質は澄んだ深紅色の流動性液
体であつた。元素の定量分析により、以下の結果
をえた:

計算値 炭素86.15% 水素10.80%

測定値 炭素86.31% 水素10.85%

この物質の試料の赤外吸収スペクトルは充分にア
シル化したエステル、ポリブタジエン45・メタ
クリレートに対する構造とさきわめてよく一致して
いた。この物質の収量は119 g (94.6%の収
量)であつた。

実施例 8

ポリブタジエン45・クロトネートの製造

50 gのポリブタジエン45 (0.0420当量)、
21.04 gのメチル・クロトネート (0.2100
当量)、および0.72 gのジブチル・スズ・オキ
シド (全重量の1.0%)の混合物を、窒素流下に
一定撹拌しながら28時間90±1℃に、オイル
バス中で加熱した。冷却後、この反応混合物を、
プラント真空下に細かなガラスフィルターによつ
て濾過した。いく分曇りがかかった、いく分黄色
のオイルから、しかる後回転蒸発器上で2時間
60℃の温度で高い真空 (0.25 mmHg) 下に、
過剰のメチル・クロトネートを除去した。この生成
物の赤外線分析は残留水酸基の機能に帰する吸

-16

収を全く示さなかつた。この物質、充分アシル化
したエステル、ポリブタジエン45・クロネート
の収量は、52.85 g (理論値の99.98%)で
あつた。元素の定量分析により、以下の結果をえ
た:

計算値 炭素86.63% 水素10.83%

測定値 炭素86.82% 水素10.84%

実施例 4

ポリブタジエン45・アクリレートのホモポリ
マー

実施例1の液体ポリブタジエン45・アクリレ
ートを24時間80℃で、1.0重量%の過酸化ベン
ゾイルを用いて、塊状でホモ重合した。えられ
たホモポリマーはゴムであつた。

15 実施例 5

ポリブタジエン45・アクリレート・スチレン
コポリマー

これらのモノマー、すなわち実施例1における
ごとく製造されたポリブタジエン45・アクリレ
ートおよびスチレンを、以下の方法を用いて、い
ろいろなモノマー比によつて共重合した。秤量し
たコモノマーを2.0%過酸化ベンゾイル (全モノ
マーに対する重量による) と共に重合容器中に入
れた。注ぎうるゲル近似物がえられるまで、この
えられた溶液を80℃で撹拌した。この点で、反
応内容物を15.24 cm × 15.24 cm × 0.32 cm
(6" × 6" × 1/8") の型に注入して、16時間
80℃で反応させた。

えられたコポリマーの流し込みを、標準試験標
本をつくるために使用した。

水酸基を末端にもつポリブタジエン樹脂の不飽
和エステル、またはここに記載した
その他のコモノマーとの重合により、柔らかなゴ
ムから高衝撃性のプラスチックまでに至る物質が
えられる。これらの物質は熱可塑性でなく、そし
てポリブタジエン樹脂上に2つまたはそれ以上の
不飽和エステル部分が存在するため交差結合して
いる。

表1はポリブタジエン45のアクリレート・エ
ステルとスチレンとからつくられたコポリマーの
物理的特性を示す。スチレン含量が増大すると、
つくられたコポリマーは柔らかなゴムからエラス
トプラスチックに変化し、そしてついには特性が
高衝撃性のスチレンに類似した物質に変わる。

45

17

18

表 1

試 験		A	B	C
モノマーの組成 重量%				
ポリブタジエン 45・アクリレート		50	83	20
スチレン		50	67	80
コポリマーの特性				
引張り強さ	(kg/cm^2) (psi)	50.48 (718)	224.89 (3200)	189.84 (2700)
100%モジュラス	(kg/cm^2) (psi)	22.50 (820)	92.81 (1320)	124.45 (1770)
引裂強さ	(kg/cm^2) (pli)	6.46 (37)	47.14 (270)	83.81 (480)
伸び%		160	210	180
かたさ(ショア-A)		68	92	95
融点		800℃以下では融けず		
外観		透明	透明	透明
分類		エラストマー	-エラストプラスチック	

90~95%またはそれ以上のスチレンと約10%までのポリブタジエン45・アクリレートとのコポリマーからつくられた製品は熱可塑性であり、そして約120~150℃の温度で圧力下に再成型することができる。以上のデータからみられる通り、ポリブタジエン樹脂のポリアクリレート・エステルは、交差結合性であり、かつスチレン・ポリマー中にたわみ性と耐衝撃性を導入するための有効なモノマーである。

50%スチレン・コポリマーは、交差結合したエラストマー性の物質であり、これをカーボン・ブラックで補強しそしてオイルで増量することが可能である。これはすぐれた電気的特性、良好な耐摩耗性およびすぐれた低温特性をもつ。このエラストマーは、補強助剤とほどよく混合した場合、ゴム・タイヤ、ギア、ブッシング、ローラー、および中実タイヤおよび空気タイヤを含む多種類の液体流し込みゴム製品の製造に用いられる。さらに多くの利点が、スチレン・コポリマーについて挙げられ、これらは液体流し込みモノマー系および室温過酸化物硬化系を包含する。

実施例 6

ポリブタジエン45・アクリレート-メチル・メタクリレート・コポリマー

ポリブタジエン樹脂の不飽和エステルによつて変態しうるその他のプラスチック材料は、ポリメ

タクリレートおよびポリエステル・プラスチックを包含する。たとえば、メチル・メタクリレートと5~80%ポリブタジエン45・ポリアクリレートとの共重合によつて、未変態のポリ(メチルメタクリレート)と比較した場合、増大したたわみ性と耐ひつき性とを有する材料をうる。

実施例1においてつくられたときポリブタジエン45・アクリレート85.00g、メチル・メタクリレート1.40.00gおよび過酸化ベンゾイル1.75gの溶液を、約5分間60℃でこれらの物質を攪拌することによつて調製した。この全反応剤の量175.00gは、メチル・メタクリレート80.0%とポリブタジエン・ポリアクリレート20.0%からなるものであつた。過酸化ベンゾイルは、全反応剤の量の1.0%で存在していた。この溶液を、前に記述した標準垂直型中に注ぎ入れた。この型をオープン中に入れ、そして88時間54.4℃に維持した。冷却して型から取り出したとき、この均質な流し込み製品は、ポリブタジエン・ポリアクリレートを含まずにつくられた類似の流し込み製品よりもより大きいたわみ性をもつものであつた。

実施例 7

5%ポリブタジエン45・アクリレートと95%スチレンとのコポリマー

実施例1においてつくられたときポリブタジ

19

エン45・アクリレート7.50g、スチレン142.50gおよび過酸化ベンゾイル1.50gの溶液を、約10分間60℃でこれらの物質を攪拌することによつて調製した。この全反応剤の量150.00gは、重量でスチレン95.0%とポリブタジエン・アクリレート5%からなるものであつた。過酸化ベンゾイルは、全反応剤の量の1.0%で存在した。この溶液を、1.27cm厚のプライウッド・フォームによつて裏付けされ、2枚の30ゲージ (gauge) のステンレス鋼シート間に10とめられ、適当な寸法の0.82cmのスペーサーによつてつくられた、25.4cm×25.4cmの垂直な空隙中に注ぎ入れた。この型をしかる後、53.8~55.6℃(130±2下)に温度調節したオープン中に88時間入れた。あらかじめ鋼板上に適用しておいたフッ化炭素の離型剤を使用した。えられた均質な半たわみ性のプラスチック流し込み製品は、高衝撃性プラスチックの特性を示した。このプラスチック材料片を、加工下に120~150℃で1.5~2時間加熱することによつて、2012.7cm×12.7cm×0.16cmの標準圧縮型中で、再度均質なシートに成型することができた。

不飽和アシル部分を有するポリブタジエン45のクロトネートおよびメタクリレート・エステルは、ポリブタジエン45のアクリレート・エステル25と同じ方法で、ホモ重合およびビニル・モノマーと共重合することができ、高いたわみ性のエラストマーから半たわみ性のエラストプラスチックを含めて強い高衝撃性のプラスチックまでのいろいろな特性をもつ生成物をうる。

所望であれば、添加材料たとえば増量剤や細かに砕いた固体の填剤を特に重合に先立つて、本発明のポリマーおよびポリマー中に組み入れることができる。いくつかの普通の填剤は、カーボン・ブラック、アスファルテン、シリカ、シリカーアルミナ、水素化シリカ、過酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、粘土、タルクおよび微粉化した改良ゴムの他、当該分野で知られたその他のいろいろな鉱物補強用あるいは不活性の填剤がある。所望であれば、最終製品品のポリマー100部当り0~100またはそれ以上の量で使用しえ、そしてかなりの量で用いる場合、通常少なくとも約5%がポリマーを基にして用いられる。

本発明の態様および関連事項は以下のとおりである。

20

(1) 1分子当り平均して少なくとも約1個の末端性、アリル性の8~約12個の炭素原子をもつエチレン的に不飽和なアシロキシ基を含有し；そして水酸基と反応性であつてエステルを形成するエチレン的に不飽和なアシル化合物と、中間的ポリヒドロキシ・ポリマーとのエステル化生成物であつて、そのアシル基がエチレン的に不飽和で8~約12個の炭素原子をもち；該中間的ポリヒドロキシ・ポリマーが1分子当り平均して少なくとも約1.8個の主として第一、末端性、アリル性の水酸基をもち、そして2~約12個の炭素原子のアルファ・モノオレフィンの残基0~約75%重量と、4~約12個の炭素原子の1・8-ジエンの残基約25~100%とを含有する付加ポリマーであり、該中間的ポリヒドロキシ・ポリマーが30℃で約5~20000ポイズの粘度をもち、主たる炭素連鎖中にその大部分の不飽和を有し、そして平均分子量が約400~25000である；ことからなる重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。

(2) 1分子当り平均して少なくとも約2個の末端性、アリル性の、3~約12個の炭素原子をもつエチレン的に不飽和なアシロキシ基を含有し；そして水酸基と反応性であつてエステルを形成するエチレン的に不飽和なアシル化合物と、中間的ポリヒドロキシ・ポリマーとのエステル化生成物であつて、そのアシル基がエチレン的に不飽和で8~約12個の炭素原子をもち；該中間的ポリヒドロキシ・ポリマーが1分子当り平均して少なくとも約2個の主として第一、末端性、アリル性の水酸基をもち、そして4~約12個の炭素原子の1・8-ジエン炭化水素の付加ポリマーであり、該中間的ポリヒドロキシ・ポリマーが30℃で約5~20000ポイズの粘度をもち、主たる炭素連鎖中にその大部分の不飽和を有し、そして平均分子量が約400~25000である；ことからなる重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。

(3) 1分子当り平均して少なくとも約1.8個の末端性、アリル性の、3~約12個の炭素原子をもつエチレン的に不飽和なアシロキシ基を含有する第(1)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。

(4) 第(1)、(2)または(3)項記載の重合性ポリジエン

のエチレン的に不飽和なエステルホモポリマー。

- (5) 第(1)、(2)または(3)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルと、2～約12個の炭素原子をもつ重合性ビニル・モノマーとのコポリマー。
- (6) 該1・3-ジエン炭化水素がブタジエンである第(2)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。
- (7) 該末端性のエチレン的に不飽和なアシロキシ基がアクリルオキシ、クロトニルオキシまたはメタクリルオキシ基であり、そして該エチレン的に不飽和なアシル化合物が水酸基と反応性であつてエステルを形成するアクリリル、クロトニルまたはメタクリル化合物である第(2)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。
- (8) 第(6)または(7)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルのホモポリマー。
- (9) 第(6)または(7)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルと、2～約12個の炭素原子をもつ重合性ビニル・モノマーとのコポリマー。
- (10) 該1・3-ジエン炭化水素がブタジエンであり、該末端性のエチレン的に不飽和なアシロキシ基がアクリリルオキシ、クロトニルオキシまたはメタクリルオキシ基であり、該エチレン的に不飽和なアシル化合物が水酸基と反応性であつてエステルを形成するアクリリル、クロトニルまたはメタクリル化合物であり、そして該中間的ポリヒドロキシ・ポリマーが30℃で約15～5000ポイズの粘度および約900～10000の平均分子量をもつ第(2)項記載の液体重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステル。
- (11) 第(10)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルのホモポリマー。
- (12) 第(10)項記載の重合性ポリジエンのエチレン的に不飽和なエステルと、2～約12個の炭素原子をもつ重合性ビニル・モノマーとのコポリマー。
- (13) 該ビニル・モノマーがスチレンである第(12)項記載のコポリマー。
- (14) 該ビニルモノマーがメチル・メタクリレートである第(12)項記載のコポリマー。

特許請求の範囲

- 1 1分子当り平均して少なくとも1個の末端性、アリル性の、3～約12個の炭素原子を有するエチレン系不飽和アシロキシ基を含有する重合性ポリジエンのエチレン系不飽和エステルの製造法において、(1)水酸基と反応してエステルを形成する、エチレン系不飽和アシル基および3～約12個の炭素原子を有するエチレン系不飽和アシル化合物を、(2)1分子当り平均して少なくとも約1.8個の主として第一級の末端性、アリル性水酸基を有し、かつ炭素原子数2～約12個のアルファモノオレフィン残基0～約75重量%および炭素原子数4～約12個の1・3-ジエン残基約25～100%とを含有しており、さらに、
- 15 30℃で約5～20000ポイズの粘度を有し、主たる炭素連鎖中に大部分の不飽和を有しかつ約400～25000の数平均分子量を有する中間的ポリヒドロキシ重合体でエステル化することを特徴とする前記製造法。
- 20 2 (1)水酸基と反応してエステルを形成する、エチレン系不飽和アシル基および3～約12個の炭素原子とを有するエチレン系不飽和アシル化合物を(2)1分子当り平均して少なくとも約1.8個の主として第一級の末端性、アリル性水酸基を有し、かつ炭素原子数2～約12個のアルファモノオレフィン残基0～約75重量%および炭素原子数4～約12個の1・3-ジエン残基約25～100%とを含有しており、さらに、30℃で約
- 25 5～20000ポイズの粘度を有し主たる炭素連鎖中に大部分の不飽和を有しかつ約400～25000の数平均分子量を有する中間的ポリヒドロキシ重合体でエステル化することにより得られる重合性ポリジエンのエチレン系不飽和エステルを、単一重合させることを特徴とする単一重
- 30 合体の製造法。
- 35 3 (1)水酸基と反応してエステルを形成する、エチレン系不飽和アシル基および3～約12個の炭素原子を有するエチレン系不飽和アシル化合物を(2)1分子当り平均して少なくとも約1.8個の主として第一級の末端性、アリル性水酸基を有し、かつ炭素原子数2～約12個のアルファモノオレフィン残基0～約75重量%および炭素原子数4～約12個の1・3-ジエン残基約25～100%とを含有しており、さらに、30℃で約
- 40 5～20000ポイズの粘度を有し、主たる炭素連鎖

23

中に大部分の不飽和を有しかつ約400~25000の数平均分子量を有する中間的ポリヒドロキシ重合体でエステル化することにより得られる重合性ポリジエンのエチレン系不飽和エステルと、2

24

~約12個の炭素原子を有するビニルモノマーとを共重合させることを特徴とする共重合体の製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.